

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-188783

(43)Date of publication of application : 23.07.1996

(51)Int.Cl.

C10K 3/04  
B01J 23/72  
C01B 31/20  
H01M 8/06

(21)Application number : 07-003505

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 12.01.1995

(72)Inventor : NIIKURA JUNJI  
YASUMOTO EIICHI  
HADO KAZUHITO

(54) METHOD FOR REMOVING CARBON MONOXIDE IN REFORMED GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To widely and easily reduce the CO content in a reformed gas even in a small-sized apparatus by mixing the reformed gas with oxygen and subsequently passing the mixed gas through a layer of a specific CO-selective oxidation catalyst.

CONSTITUTION: At first, a reformed gas obtained from a hydrocarbon raw fuel (e.g. methanol) is mixed with oxygen in a ratio of  $\leq 20$ vol.% based on the reformed gas.

Subsequently, the mixed gas is passed through a layer of CO-selective oxidation catalyst consisting of copper oxide and manganese oxide to reduce the CO content in the reformed gas to  $\leq 0.1\%$ . The CO-selective oxidation catalyst layer is preferably operated at 50-180°C. Further, the catalyst is preferably used in a state in which the surface activity is lowered in advance. The reduction of catalyst activity is achieved e.g. by exposing the catalyst to the atmosphere for a long time.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-188783

(43) 公開日 平成8年(1996)7月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 K 3/04				
B 0 1 J 23/72		M		
C 0 1 B 31/20		A		
H 0 1 M 8/06		R		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

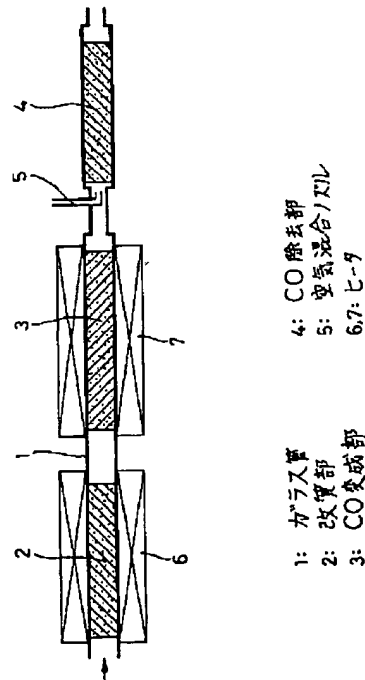
(21) 出願番号	特願平7-3505	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成7年(1995)1月12日	(72) 発明者	新倉 順二 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	安本 栄一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	羽藤 一仁 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 東島 隆治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 改質ガス中のCO除去法

(57) 【要約】

【目的】 炭化水素を改質して得られた改質ガス中に含まれるCO濃度を、0.1%以下の低濃度にまで低減させる簡便な方法を提供する。

【構成】 改質ガスに空気を20vol%以下の割合で混合し、前記混合ガスを酸化銅/酸化マンガン系あるいは金/酸化鉄系のCO選択酸化触媒層を通過させることでCOを酸化し、CO濃度を低減させる。また、必要によりCO選択酸化触媒層を加熱し、効果の向上と水蒸気の凝縮防止をはかる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素系原燃料を改質して得られる改質ガスに空気を改質ガス基準で20vol%以下の割合で混合し、前記混合ガスを酸化銅と酸化マンガンからなるCO選択酸化触媒層を通過させることによって、改質ガス中のCO濃度を0.1%以下に低減させることを特徴とする改質ガス中のCO除去法。

【請求項2】CO選択酸化触媒層を50～180℃の温度範囲で動作させる請求項1記載の改質ガス中のCO除去法。

【請求項3】CO選択酸化触媒が、あらかじめ表面活性を低下させた状態で使用される請求項2記載の改質ガス中のCO除去法。

【請求項4】炭化水素系原燃料を改質して得られる改質ガスに空気を改質ガス基準で20vol%以下の割合で混合し、前記混合ガスを金と酸化鉄からなり温度50～230℃のCO選択酸化触媒層を通過させることによって、改質ガス中のCO濃度を0.1%以下に低減させることを特徴とする改質ガス中のCO除去法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭化水素系原燃料を改質して得られる改質ガス中に含まれるCOを選択的にCO<sub>2</sub>に酸化することによって、改質ガス中のCO濃度を大きく低下させる方法に関するものである。特に、低温動作型燃料電池の燃料供給用等として用いられる炭化水素改質システムにおいて、その最終段階で改質ガス中の含有CO量を極力低下させる必要がある場合等がその主な利用分野である。

## 【0002】

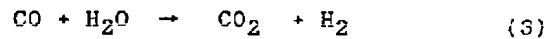
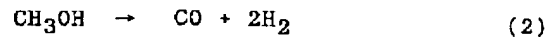
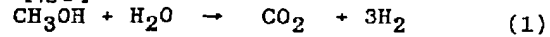
【従来の技術】炭化水素の改質技術は、化学プラント等の用途において広く実用されている。一般的な改質方法は以下のようなものである。まず、改質触媒を用い、水蒸気改質反応または熱分解反応等によって、原料である炭化水素からH<sub>2</sub>を主成分とする改質ガスを発生させる。通常の場合、目的とされるガスはH<sub>2</sub>であるため、次に改質ガス中に相当量含有されるCOをH<sub>2</sub>Oと反応させ、H<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>に転換するCO変成反応が利用される。このように2種類の反応により、CO含有量が低く、H<sub>2</sub>の含有率の高い改質ガスを得るのが一般的である。

【0003】メタノールを原料として用いた場合の水蒸気改質反応、熱分解反応およびCO変成反応の代表的な反応式をそれぞれ式(1)、(2)および(3)に示す。現実には、ここに示した以外の多様な反応が並行して起きているものと考えられる。いずれにせよ、こうした反応の結果得られる改質ガスは、H<sub>2</sub>を主成分(70～80%)としており、これにCO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>O、CO等が含まれる。

## 【0004】

2

## 【化1】



【0005】実際の化学プラント等において行われる改質では、さらに高純度のH<sub>2</sub>を得る必要がある場合が多く、この場合には圧力スイング吸着法(PSA法)等の分離技術を用いてCO等の不純物ガスの除去が行われている。こうした一般的に行われる炭化水素の改質は、大型装置による改質であるため、PSA法のような大がかりな方法を用いてCOを含まない改質ガス、あるいは純度の高い水素等を得ることができる。

【0006】一方、近年燃料電池の原燃料として炭化水素を用い、それを改質して水素リッチなガスとして用いることが行われている。燃料電池のなかでも熔融炭酸塩型燃料電池、固体電解質型等の高温型燃料電池では、COも燃料として利用できるため、改質ガス中のCOを除去する必要はない。しかし、動作温度が200℃前後のリン酸型燃料電池では、改質ガス中に含まれるCOが電極の白金触媒を被毒するため、CO濃度を少なくとも0.5%以下にまで低減する必要が生じてくる。まだこの程度のレベルであれば、現在の進んだCO変成触媒によりCO濃度をCO変成反応だけで充分対応することができる。

【0007】しかし、高分子固体電解質型燃料電池に代表されるようなさらに低温(室温～100℃前後)で動作する燃料電池においては、CO濃度をppmオーダーにまで低減させる必要がある。これは燃料電池の動作温度が低くなると、燃料電池の電極に用いられている白金触媒へのCOの吸着被毒が起り易くなるためである。近年では、こうした現象に対処べく100ppmレベルのCOに対しても優れた耐性を有する白金触媒が開発されてきてはいる。しかし、一般的なCO変成反応のみでこのレベル以下にまでCO濃度を低減することは極めて困難である。

【0008】高分子固体電解質型燃料電池においても、ある程度規模が大きく、例えば出力数10kW以上の燃料電池に燃料を供給するシステムであれば、CO変成の後段において、例えばパラジウム膜を用いた水素分離法を採用することが可能である。ただし、この場合には、改質ガスを加圧する必要があり、また分離されたCO等の不純物ガスをバージ除去する必要があるため、バッチ運転ないしは複数の水素分離系を切り換え運転する必要がある。また、パラジウム膜を用いた場合、改質ガス中に含まれる高濃度のCO、CO<sub>2</sub>等によってパラジウム膜自体が劣化するという問題やコストの問題もある。

【0009】一方、高分子固体電解質型燃料電池等の低温動作型燃料電池は、そのコンパクト性、高出力密度等

のメリットにより多方面での利用が期待されている。例えば、小型の改質器とともに用いることにより、可搬型の電源あるいは移動型ロボットの電源等としても利用可能である。また、電気自動車の電源として利用することも検討されている。しかし、これら比較的小型のシステムの応用展開を考えた場合、燃料源として水素ボンベ等を利用できるような極めて限定された用途以外では、その燃料である水素の供給源をどうするかが実用上の大きな問題となっている。すなわち、炭化水素を改質して水素リッチなガスを得ようとしても、CO変成反応のみではせいぜい0.1%程度までしかCO濃度を低減できない問題がある。一方で、前述のような分離技術を用いると、高価で大がかりな装置となることが避け難いという問題があり、小型システムの実現は困難となる。こうした状況を打開できるような極めて小規模の改質器においてCO濃度を大きく低減させることができ、かつコンパクト性、簡便性、安全性とともに優れたCO除去法はこれまでなかった。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】前述のように炭化水素改質の低温型燃料電池等への応用を考えた場合、改質ガス中のCO濃度は0.1%以下、さらには10ppmオーダーにまで低減させることが望まれる。従って、本発明は、小規模な装置においても改質ガス中のCO濃度を前記のような低濃度にまで低減させる簡便な方法を提供することを目的とする。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明のCO除去法は、炭化水素系原燃料を改質して得られる改質ガスに空気を改質ガス基準で20vol%（改質ガス100vol%に対して20vol%）以下の割合で混合し、前記混合ガスを酸化銅と酸化マンガンからなるCO選択酸化触媒層を通過させることによって、改質ガス中のCO濃度を0.1%以下に低減させるものである。ここで、CO選択酸化触媒層を50～180℃の温度範囲で動作させることが好ましい。また、CO選択酸化触媒を、あらかじめ表面活性を低下させた状態で使用することが好ましい。

【0012】また、本発明のCO除去法は、炭化水素系原燃料を改質して得られる改質ガスに空気を改質ガス基準で20vol%以下の割合で混合し、前記混合ガスを金と酸化鉄からなり温度50～230℃のCO選択酸化触媒層を通過させることによって、改質ガス中のCO濃度を0.1%以下に低減させるものである。

#### 【0013】

【作用】CO選択酸化触媒として酸化銅/酸化マンガン系触媒を用いた場合、この触媒は触媒単独でもCOを選択的に酸化する能力が優れ、O<sub>2</sub>等が共存しなくても機能する。しかし、現実には改質ガス中の主成分であるH<sub>2</sub>をも多少酸化するため、これにCO酸化による消費も重なり、酸化マンガン中の酸素原子が急速に失われる。

こうして前記触媒はその効力を極めて短時間の内に全く失ってしまう。しかし、改質ガスに20vol%以下の割合で空気を混合してから触媒層に通した場合、混合した空気中の酸素が前記の選択酸化触媒を介してCOの酸化等に用いられるため、より長時間使用することができる。また、触媒層を50～180℃の限定された温度範囲で動作させ、また触媒の活性を、あらかじめ低下させた状態で使用することで、CO選択性を高いレベルに保ちつつ、かつ酸化反応による異常過熱と暴走を予防することができる。

【0014】また、金/酸化鉄系のCO選択酸化触媒を用いた場合、この触媒はそれ自身がCOを酸化する能力はなく、O<sub>2</sub>等が共存する場合にこれを用いてCOを選択的に酸化することができる。一般に改質ガス中にはほとんどO<sub>2</sub>が存在しないため、改質ガスをこの触媒に通してもCO酸化は起こらないが、本発明の方法では20vol%以下の割合で空気を混合してから触媒層に通すため、COの酸化が起こる。このようにしてCOをCO<sub>2</sub>に酸化した改質ガスは、条件を整えた場合にはCO濃度を10ppm前後にまで低下させることができる。一方、H<sub>2</sub>の一部も酸化されるがその量は容認し得る程度であり、COの酸化で生成するCO<sub>2</sub>は元来改質ガス中に20%前後含有されるものであり、また高分子固体電解質型燃料電池等への悪影響も無視できるもので、このまま燃料として使用することが可能となる。

#### 【0015】

【実施例】以下に本発明によるCO除去法の実施例を述べる。

【実施例1】本実施例に用いたCO除去装置の概略構成を図1に示す。直径15mmのガラス管1に、メタノールを原燃料とする改質部2、これに続くCO変成部3、およびCO除去部4が設置されている。CO変成部3とCO除去部4の間の流路には空気の混合ノズル4があり、改質ガスの流量に応じて所定の空気が混合される。本実施例では簡便な方法としてベンチュリー方式により、改質ガスの流量に応じて一定量の空気が混入される構造になっている。CO除去部4は円筒状であり、内部には顆粒状のCO選択酸化触媒70gが充填されている。本実施例ではCO選択酸化触媒に、酸化銅/酸化マンガン系触媒として25重量%のCuOと75重量%のMnO<sub>2</sub>の混合物を用いている。この系の触媒は、通称ホブカリットとして知られ、CO防毒マスク等に古くから実用されている。

【0016】改質部2の温度を350℃、CO変成部3の温度を220℃とし、メタノールと水をモル比1:2の割合で混合した混合溶液を気化して改質部に供給した。CO除去部4は室温とし、空気混合量は改質ガス流量（水蒸気を除く）に対して0～20vol%（改質ガス100vol%に対する値、以下同じ）の間で変化させ、出口におけるCO濃度およびH<sub>2</sub>濃度を測定した。

5

6

また、この触媒は触媒自身が徐々に消耗し活性がなくなり、その場合には触媒を交換する必要があるため、各場合についてCO除去作用が著しく低下するまでの持続時間を測定した。結果を表1に示す。なお、CO変成部からの出口ガス組成は、H<sub>2</sub>が75%前後、COは0.3 \*

\* 5~0.4%、すなわち3500~4000ppmであり、CO<sub>2</sub>は24%前後であり、乾燥ガス流量は約2L/分であった。

【0017】

【表1】

空気混合量 (%)	0	5	10	15	20
H <sub>2</sub> (%)	75	72	69	66	63
CO (ppm)	1000	500	10前後	同左	同左
N <sub>2</sub> (%)	0	4	8	11	15
持続時間 (h)	0.5	2	4	6	8

【0018】この結果からわかるとおり、空気の混合比率によって値は異なるが酸化銅/酸化マンガン系からなるCO選択酸化触媒で処理することにより、CO濃度が大きく低下していることがわかる。ただし、触媒のCO選択性は完璧でないため、酸素の多くは水素の酸化に消費されている。また、空気の混合割合によって触媒の持続時間に大きな差が現れている。これは空気が混合されない場合には、COやH<sub>2</sub>の酸化に使用できる酸素原子として触媒自身が保有する酸素原子のみしかないと比較して、空気が混合された場合にはO<sub>2</sub>を酸化に利用でき 20

※点である。なお、H<sub>2</sub>を主成分とする改質ガス中に空気を混合することに関しては、爆発の危険性を考慮する必要があるが、ガス混合後直ちに触媒層に導入される構造をとり、配管内の自由空間を小さくすることで爆発の危険性はほとんどなくなる。また、異常発熱が起きた際にも爆発が起きた例はなく、この点でも安全性は実証されていると考えられる。また、空気混合量を極力低減することで、万一の場合にも爆発の威力を配管系が充分耐えることができる範囲に抑えることができる

【0020】[実施例2] 本実施例は、実施例1で見られた不都合の一部を改善したものである。改質部およびCO変成部に関しては実施例1と同様であるが、CO除去部分にはヒーターと断熱材を設置し、温度を150℃に保持させた。同様に空気混合量は改質ガス流量に対して0~20vol%の間で変化させ、出口におけるCO濃度、H<sub>2</sub>濃度を測定した。結果を表2に示す。触媒層温度を150℃に保持することで、反応速度が上がり、COの酸化除去効果はより高まっている。また、実施例1で見られた水蒸気が凝縮する等の不都合は全く起こらず、この点でも改善がなされた。しかし、一方でH<sub>2</sub>の酸化消費量も増加し、これに伴った形で持続時間が減少している等のデメリットも現れる。

【0021】

【表2】

空気混合量 (%)	0	5	10	15	20
H <sub>2</sub> (%)	75	72	68	65	61
CO (ppm)	500	100	10以下	同左	同左
N <sub>2</sub> (%)	0	4	8	11	15
持続時間 (h)	0.2	1	3	4	6

【0019】この実施例の場合には、基本的な要求を満たすことはできるが問題点もある。すなわち、過度な触媒活性あるいは局所的な流れやガス組成の偏り等に起因するとみられる上流部での局所的な異常発熱がまれに発生し、相当量のH<sub>2</sub>酸化と急速な触媒の劣化が認められる点である。さらに、外気温と改質ガスの流量等の条件によっては、改質ガス中に含有される水蒸気、さらにはCO選択酸化触媒によって不可避免的に起こるH<sub>2</sub>酸化によって発生した水蒸気等が触媒層で凝縮する場合がある※

30

【0022】[実施例3] 本実施例は、実施例1および2で見られた不都合を改善したものである。各要素部分の構成等は実施例2と同様であるが、CO除去部に充填する酸化銅/酸化マンガン系触媒は、故意に大気中に2★50

★週間曝し、活性をある程度低下させたものを使用している点で大きく異なる。

【0023】以下に、活性をある程度低下させた触媒を使用する理由および利点を述べる。一般に、CO選択酸

化触媒として用いられる酸化銅／酸化マンガン系触媒は、水蒸気によって被毒し、活性が低下することが知られている。このためCO防毒マスク等の用途においては、保管する場合には密閉しておくなど注意が必要とされ、こうした注意によって触媒を高活性な状態で使用することができる。しかし、これは酸化性気体である空気中に極めて微量に含有されるCOを酸化除去する場合におけるものであり、本発明が対象としている改質ガス中のCO除去の場合とは状況が異なる。つまり改質ガスの主成分であるH<sub>2</sub>は、何らかの触媒活性を有する物質と酸素源および若干の温度上昇があれば、容易に酸化が起きる特性がある。このため、酸化銅／酸化マンガン系触媒は、本来高いCO選択酸化性を有しているが、触媒自体が酸素源であり、しかも目的反応物であるCO濃度が1％以下、H<sub>2</sub>濃度75％、O<sub>2</sub>数％、温度150℃といった条件下では、副反応としてのH<sub>2</sub>酸化反応は現実には抑止し難いのである。

【0024】しかし、いくつかの試験の結果、こうした状況下で活性の異なる酸化銅／酸化マンガン系触媒を用いた場合、実施例1で述べたような局所的な発熱およびこの局部発熱に誘起された触媒層全体の異常昇温と触媒の早期劣化をきたす確率に大きな差異があることが判明した。すなわち、高活性の触媒を使用した場合には、異常発熱、早期劣化の発生確率が2～3割と高い。これに対して、例えば2週間大気中に放置して、ある程度活性を低下させた場合には、こうした異常発熱の確率は著しく小さくなる。これは触媒が大気中の水蒸気等によって部分的に被毒したために、酸化反応が触媒の上流部分等で集中的に起こらなくなったためと推察される。しかし、CO除去部出口におけるCO濃度は、活性が高い触媒を用いた場合と同等であり、全体でのCO酸化能力の\*

空気混合量 (%)	0	5	10	15	20
H <sub>2</sub> (%)	75	72	69	66	63
CO (ppm)	2000	1000	500前後	同左	同左
N <sub>2</sub> (%)	0	4	8	11	15

【0028】この結果からわかるとおり、CO濃度の低減効果は、酸化銅／酸化マンガン系触媒と比較すると大きいとは言えない。しかし、酸化銅／酸化マンガン系を用いた場合は触媒自身も消耗するのに対し、この触媒は本来の触媒として機能するため、触媒として機能する時間は非常に長いものとなる。本実施例の構成で約500時間の連続動作試験を行ったが、触媒性能に低下は認められず、安定した動作が行えた。すなわち本実施例によるCO除去法では、CO濃度のレベルはやや高いものの、長期間にわたり安定した運転を行える利点があることがわかる。従って、CO濃度に対する要求レベルが※50

\*低下は認められなかった。すなわち、触媒層全域で穏和にCO酸化が起こっているものと推定される。触媒粒子各々について見れば、初期は表面の活性が残された部分が反応し、以降はガスが内部の高活性部分に拡散していくことで反応が全体的にかつ穏和に起きていると推定される。なお、水蒸気による被毒は、基本的に触媒中の酸素含有量を変化させるものではないため、触媒の持続時間そのものに対する影響はほとんど無い。

【0025】以上述べたように、CO除去部に充填する酸化銅／酸化マンガン系触媒の活性をある程度低下させてから使用することで、異常発熱、早期劣化等の問題点を大きく改善することができる。なお、本実施例では触媒の活性をある程度低下させるために、触媒を大気中に2週間曝しているが、基本的には触媒自身の組成、酸素含有量を変化させずに触媒表面の活性を低下させれば良い。従って、水蒸気分圧や温度を上げた状態で短期間処理を行っても良い。また、触媒調製段階で表面活性をコントロールできる場合には、その段階で活性制御を行っても良い。

【0026】〔実施例4〕本実施例では、CO選択酸化触媒として金／酸化鉄系触媒を用いている。本実施例では、Au超微粒子担持 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いた。この触媒は、大阪工業技術研究所の技術をもとに東洋シーシーアイ株式会社により商品化された触媒で、低温で高いCO選択酸化活性を発揮する触媒である。改質部およびCO変成部に関しては実施例1と同様とし、CO変成部の温度は120℃とし、空気混合量を改質ガス流量に対して0～20vol％の間で変化させ、出口におけるCO濃度およびH<sub>2</sub>濃度を測定した。結果を表3に示す。

【0027】

【表3】

※ほど高くない場合には、改質ガス中のCOを除去する方法として充分実用できるものである。

【0029】以上述べた実施例では、メタノール改質の場合を例にして述べたが、これは他の炭化水素の改質であっても良く、例えば都市ガス等の改質装置に適用しても良い。また、空気の混合に関しては、流量制御器を介して供給してもよく、さらに系の状態に応じて混合比率を変更しても良い。また、流量制御方法または触媒を交換する必要がある場合には、CO除去部をカートリッジ化するなどの使用形態をとり、利便性を向上させても良い。さらに、CO除去部の温度も実施例にある温度に限定されるものではない。

## 【0030】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の改質ガス中のCO除去法は、コンパクト、簡便な構成で、小規模な炭化水素改質システムにおいて改質ガス中のCO濃度を大きく低減する目的に使用することができる。CO濃度は条件の選択により10ppm程度にまで下げることが可能であり、例えば高分子固体電解質型燃料電池用の燃料改質系に用いることによって、改質ガスから水素を分離精製することなく直接燃料電池に供給することが可能となる。また、量制御による処理量制御も可能である。また、メタノールと純水、ガス精製カラムをカートリッジ化することで安定動作とガス中のCO濃度低減が可能となり、信頼性と安全性が高められる。さらに、このメタノール改質器で発生したCO濃度の充分低い水素リッ

チなガスを低温動作燃料電池に供給することで、コンパクトで移動可能な電源システムを構築することが可能となる。

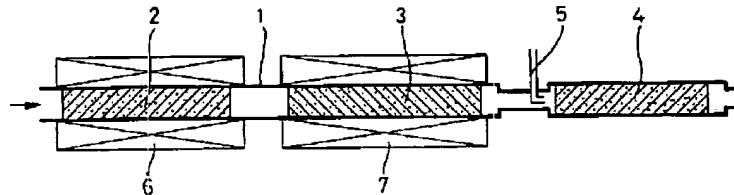
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に用いたCO除去装置の概略構成を示す縦断面図である。

## 【符号の説明】

- 1 ガラス管
- 2 改質部
- 3 CO変成部
- 4 CO除去部
- 5 空気混合ノズル
- 6、7 ヒータ

【図1】



- |          |            |
|----------|------------|
| 1: ガラス管  | 4: CO除去部   |
| 2: 改質部   | 5: 空気混合ノズル |
| 3: CO変成部 | 6,7: ヒータ   |

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] CO removal method in the reformed gas characterized by reducing CO concentration in reformed gas to 0.1% or less by mixing air at a rate not more than 20vol% by reformed gas criteria to the reformed gas which reforms hydrocarbon system field fuel and is obtained, and passing CO selective oxidation catalyst bed which consists the aforementioned mixed gas of a copper oxide and manganese oxide.

[Claim 2] CO removal method in the reformed gas according to claim 1 which operates CO selective oxidation catalyst bed by the 50-180-degree C temperature requirement.

[Claim 3] CO removal method in the reformed gas according to claim 2 with which CO selective oxidation catalyst is used where surface activity is reduced beforehand.

[Claim 4] CO removal method in the reformed gas characterized by reducing CO concentration in reformed gas to 0.1% or less by mixing air at a rate not more than 20vol% by reformed gas criteria to the reformed gas which reforms hydrocarbon system field fuel and is obtained, consisting the aforementioned mixed gas of gold and an iron oxide, and passing CO selective oxidation catalyst bed with a temperature of 50-230 degrees C.

---

[Translation done.]



## \*NOTICES\*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the method of reducing CO concentration in reformed gas greatly, by oxidizing alternatively CO contained in the reformed gas which reforms hydrocarbon system field fuel and is obtained to CO<sub>2</sub>. In the hydrocarbon reforming system especially used as an object for the fuel supply of a low-temperature operation type fuel cell etc., the case where it is necessary to reduce the amount of content COs in reformed gas as much as possible by the culmination etc. is the main field of the invention.

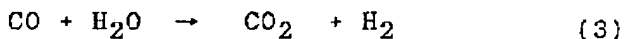
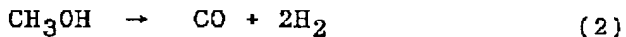
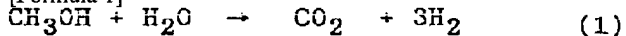
[0002]

[Description of the Prior Art] Reforming technology of a hydrocarbon is widely used in uses, such as a chemical processing plant. The general reforming method is as follows. First, the reformed gas which makes H<sub>2</sub> a principal component by the steam-reforming reaction or the pyrolysis reaction from the hydrocarbon which is a raw material is generated using a reforming catalyst. Since the gas which is made into the purpose in the usual case is H<sub>2</sub>, CO by which considerable-amount content is carried out into reformed gas next is made to react with H<sub>2</sub>O, and CO conversion reaction converted into H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> is used. Thus, it is common for CO content to be low and to obtain reformed gas with the high content of H<sub>2</sub> by two kinds of reactions.

[0003] The typical reaction formula of the steam-reforming reaction at the time of using a methanol as a raw material, a pyrolysis reaction, and CO conversion reaction is shown in a formula (1), (2), and (3), respectively. It is thought that the various reactions except having been shown here have occurred in parallel actually. Anyway, the reformed gas obtained as a result of such a reaction makes H<sub>2</sub> the principal component (70 - 80%), and CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, CO, etc. are contained in this.

[0004]

[Formula 1]



[0005] In reforming performed in an actual chemical processing plant etc., there is the need of obtaining H<sub>2</sub> of a high grade further, in many cases, and impurity gas removals, such as CO, are performed using separation technology, such as a pressure-swing-adsorption method (the PSA method), in this case. Since reforming of such a hydrocarbon generally performed is reforming by large-sized equipment, it can obtain the reformed gas which does not contain CO using a large-scale method like the PSA method, or hydrogen with high purity.

[0006] on the other hand -- recent years -- as the original fuel of a fuel cell -- a hydrocarbon -- using -- it -- reforming -- hydrogen -- using as rich gas is performed Since CO can also be used as fuel also in a fuel cell by high-temperature-form fuel cells, such as a fused carbonate fuel cell and a solid oxide type, it is not necessary to remove CO in reformed gas. However, since CO by which operating temperature is contained in reformed gas with the phosphoric acid fuel cell around 200 degrees C carries out poisoning of the platinum catalyst of an electrode, it will be necessary to reduce CO concentration to at least 0.5% or less. Still, if it is level of this level, CO concentration can be enough responded only at CO conversion reaction according to the present advanced CO conversion catalyst.

[0007] However, it is necessary to make even ppm order reduce CO concentration in a fuel cell which is represented by the solid-polymer-electrolyte type fuel cell and which operates further at low temperature (before or after a room temperature - 100 degrees C). This is because [ from which adsorption poisoning of CO to the platinum catalyst used for the electrode of a fuel cell becomes easy to happen ] it becomes, when the operating temperature of a fuel cell becomes low. The platinum catalyst which has the resistance which was [ that such a phenomenon should be coped with ] excellent in recent years also to CO of 100 ppm level is developed. However, it is very difficult to reduce CO concentration below on this level only at general CO conversion reaction.

[0008] Also in a solid-polymer-electrolyte type fuel cell, a scale is large to some extent, for example, if it is the system which supplies fuel to the fuel cell of 10kW or more of output numbers, it is [ in / the latter part of CO conversion ] possible to adopt the hydrogen separation method using the palladium film. However, since it is necessary to carry out purge removal of the impurity gas, such as CO which needed to pressurize reformed gas in this case, and was separated, it is necessary to switch batch operation or two or more hydrogen segregates, and to operate. Moreover, when a palladium film is used, there are also a problem that the palladium film itself deteriorates by high-concentration CO and CO<sub>2</sub> grade which are contained in reformed gas, and a problem of cost.

[0009] On the other hand, the use out of which low-temperature operation type fuel cells, such as a solid-polymer-electrolyte type fuel cell, come in many fields by merits, such as the compactability and high power density, is expected. For example, it can use by using with a small reforming machine also as a portability type power supply or a moved type robot's power supply. Moreover, using as a power supply of an electric vehicle is also examined. However, when application expansion of these small comparison systems is considered, except a use which can use a hydrogen bomb etc. as fuel sources and which was limited extremely, what the source of supply of the hydrogen which is the fuel is carried out poses a practical big problem. namely, a hydrocarbon -- reforming -- hydrogen -- even if it is going to obtain rich

gas, there is a problem which can reduce CO concentration to about at most 0.1% only at CO conversion reaction. On the other hand, if the above separation technology is used, there will be a problem of being hard to avoid expensive and large-scale equipment and a bird clapper, and small system implementation will become difficult. There was no CO removal method which could be made to reduce CO concentration greatly in the very small-scale reforming machine which can overcome such a situation, and was excellent with compactability, simple nature, and safety to this.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When the application to the low-temperature-form fuel cell of hydrocarbon reforming etc. is considered as mentioned above, to make even 10 more ppm order reduce CO concentration in reformed gas 0.1% or less is desired. Therefore, this invention aims at offering the simple method of making even the above low concentration reduce CO concentration in reformed gas also in small-scale equipment.

[0011]

[Means for Solving the Problem] the reformed gas which CO removal method of this invention reforms hydrocarbon system field fuel, and is obtained -- air -- reformed gas criteria -- 20vol(s)% (they are 20vol(s) to reformed gas 100vol) -- CO concentration in reformed gas is reduced to 0.1% or less by the following's coming out comparatively, mixing and passing CO selective oxidation catalyst bed which consists the aforementioned mixed gas of a copper oxide and manganese oxide. Here, it is desirable to operate CO selective oxidation catalyst bed by the 50-180-degree C temperature requirement. Moreover, it is desirable to use CO selective oxidation catalyst, where surface activity is reduced beforehand.

[0012] Moreover, CO removal method of this invention reduces CO concentration in reformed gas to 0.1% or less by mixing air at a rate not more than 20vol% by reformed gas criteria to the reformed gas which reforms hydrocarbon system field fuel and is obtained, consisting the aforementioned mixed gas of gold and an iron oxide, and passing CO selective oxidation catalyst bed with a temperature of 50-230 degrees C.

[0013]

[Function] When a copper oxide / manganese oxide system catalyst is used as a CO selective oxidation catalyst, this catalyst is excellent in the capacity for a catalyst independent to oxidize CO alternatively, and even if O<sub>2</sub> grade does not live together, it functions. However, in order to oxidize some H<sub>2</sub> which is a principal component in reformed gas actually, consumption by CO oxidation also laps with this, and the oxygen atom in manganese oxide is lost quickly. In this way, the aforementioned catalyst will completely lose the effect in the inside of a short time extremely. However, since the oxygen in mixed air is used for oxidation of CO etc. through the aforementioned selective oxidation catalyst when it lets it pass to a catalyst bed, after mixing air at a rate not more than 20vol% to reformed gas, it can be used more for a long time. Moreover, unusual overheating and the overrun by oxidation reaction can be prevented by using it, where it operated the catalyst bed by the limited 50-180-degree C temperature requirement and the activity of a catalyst is reduced beforehand, maintaining CO selectivity at high level.

[0014] Moreover, when there is no capacity, as for this catalyst, for itself to oxidize CO when CO selective oxidation catalyst of gold / iron-oxide system is used, and O<sub>2</sub> grade lives together, this can be used and CO can be oxidized alternatively. Although CO oxidation does not take place even if it lets reformed gas pass for this catalyst since O<sub>2</sub> generally hardly exists in reformed gas, after mixing air at a rate not more than 20vol%, in order to let it pass to a catalyst bed, oxidation of CO takes place by the method of this invention. Thus, the reformed gas which oxidized CO to CO<sub>2</sub> can reduce CO concentration even before and after 10 ppm, when conditions are prepared. It becomes possible for the amount to be the grade which can be admitted although a part of H<sub>2</sub> oxidizes, and to contain originally CO<sub>2</sub> generated by oxidation of CO just over or below 20% in reformed gas, and to be also able to disregard the bad influence to a solid-polymer-electrolyte type fuel cell etc., and to use it as fuel as it is on the other hand.

[0015]

[Example] The example of CO removal method by this invention is described below.

The outline composition of CO stripper used for the [example 1] this example is shown in drawing 1. The reforming section 2 which uses a methanol as original fuel, CO conversion section 3 which continues at this, and CO removal section 4 are installed in the glass tube 1 with a diameter of 15mm. There is a mixing nozzle 4 of air in the passage between CO conversion section 3 and CO removal section 4, and predetermined air is mixed according to the flow rate of reformed gas. In this example, it has the structure where the air of a constant rate is mixed by the venturi tube method according to the flow rate of reformed gas as a simple method. CO removal section 4 is a cylinder-like, and the interior is filled up with 70g of granulation-like CO selective oxidation catalysts. In this example, the mixture of 25% of the weight of CuO and 75% of the weight of MnO<sub>2</sub> is used for CO selective oxidation catalyst as a copper oxide / a manganese oxide system catalyst. The catalyst of this system is known as common-name HOPUKARITTO, and is used for CO gas mask etc. for many years.

[0016] Temperature of 350 degrees C and CO conversion section 3 was made into 220 degrees C for the temperature of the reforming section 2, the mixed solution which mixed water with the methanol at a rate of a mole ratio 1:2 was evaporated, and the reforming section was supplied. CO removal section 4 considered as the room temperature, and the amount of air mixtures was changed to the reformed gas flow rate (except for a steam) between 0 - 20vol% (it is the same the value over reformed gas 100vol, and the following), and measured CO concentration and H<sub>2</sub> concentration in an outlet. Moreover, since the catalyst itself needed to be exhausted gradually, and the activity of this catalyst needed to be lost and it needed to exchange catalysts in that case, it measured the persistence time until CO removal operation falls remarkably about each \*\*\*\*. A result is shown in Table 1. In addition, as for the outlet gas composition from CO conversion section, as for CO, H<sub>2</sub> was 0.35 - 0.4%, i.e., 3500-4000 ppm, just over or below 75%, CO<sub>2</sub> was just over or below 24%, and the dry gas flow rate was a part for abbreviation 2L/.

[0017]

[Table 1]

空気混合量 (%)	0	5	10	15	20
H <sub>2</sub> (%)	7.5	7.2	6.9	6.6	6.3
CO (ppm)	1000	500	10前後	同左	同左
N <sub>2</sub> (%)	0	4	8	11	15
持続時間 (h)	0.5	2	4	6	8

[0018] as this result showing -- the mixing ratio of air -- a rate shows that CO concentration is falling greatly by processing with CO selective oxidation catalyst which consists of a copper oxide / a manganese oxide system, although values differ. However, since the CO selectivity of a catalyst is not perfect, many of oxygen is consumed by oxidation of hydrogen. Moreover, the big difference has appeared in the persistence time of a catalyst with the mixed rate of air. Since this can use O<sub>2</sub> for oxidation as compared with there being only an oxygen atom which the catalyst itself holds as an oxygen atom which can be used for CO or oxidation of H<sub>2</sub> when air is not mixed when air is mixed, it is because the own exhaustion of a catalyst is delayed. When the above result was judged synthetically and the amount of air mixtures is made into near 10vol%, CO concentration falls even in a low value enough 10 ppm order, and it can be said that one H<sub>2</sub> concentration is the optimal mixed ratio since about 70% can be held.

[0019] In the case of this example, although a fundamental demand can be filled, there is also a trouble. That is, it is the point that local unusual generation of heat in the upper section expected to originate in too much catalytic activity or a local flow, the bias of gas composition, etc. occurs rarely, and H<sub>2</sub> oxidation of a considerable amount and degradation of a rapid catalyst are accepted. Furthermore, it is the point which the steam contained in reformed gas depending on conditions, such as a flow rate of outside air temperature and reformed gas, the steam generated by H<sub>2</sub> oxidation which takes place unescapable according to CO selective oxidation catalyst further may condense by the catalyst bed. In addition, although it is necessary about mixing air to take the danger of explosion into consideration in the reformed gas which makes H<sub>2</sub> a principal component, the structure immediately introduced into a catalyst bed after gas mixture is taken, and most danger of explosion disappears by making free space in the pipe line small. Moreover, when unusual generation of heat occurs, there is no example in which explosion occurred, and it is thought that safety is proved by this point. Moreover, [0020] which can hold down the power of explosion by reducing the amount of air mixtures as much as possible to the range which the pipe line can bear enough also in an emergency A [example 2] this example is what has improved the inconvenient part seen in the example 1, and is \*\*. Although it is the same as that of an example 1, the heater and the heat insulator were installed in CO removal portion, and temperature was made to hold at 150 degrees C about the reforming section and CO conversion section. Similarly, the amount of air mixtures was changed between 0 - 20vol% to the reformed gas flow rate, and measured CO concentration in an outlet, and H<sub>2</sub> concentration. A result is shown in Table 2. A reaction rate goes up by holding catalyst bed temperature at 150 degrees C, and the oxidation removal effect of CO is increasing more by it. Moreover, it did not happen at all un-arranging [ of the steam seen in the example 1 condensing ], but the improvement was made also at this point. However, the oxidation consumption of H<sub>2</sub> also increases by one side, and the demerit of the persistence time decreasing in the form accompanying this also appears.

[0021]

[Table 2]

空気混合量 (%)	0	5	10	15	20
H <sub>2</sub> (%)	7.5	7.2	6.8	6.5	6.1
CO (ppm)	500	100	10以下	同左	同左
N <sub>2</sub> (%)	0	4	8	11	15
持続時間 (h)	0.2	1	3	4	6

[0022] A [example 3] this example improves un-arranging [ which was seen in the examples 1 and 2 ]. Although the composition of each element portion etc. is the same as that of an example 2, a copper oxide differs from the manganese oxide system catalyst with which CO removal section is filled up greatly at the point which is using intentionally that to which it \*\*(ed) for two weeks in the atmosphere, and activity was reduced to some extent.

[0023] The reason and advantage which use the catalyst which reduced activity to below to some extent are described. Generally, poisoning of the copper oxide / the manganese oxide system catalyst used as a CO selective oxidation catalyst is carried out with a steam, and it is known that activity will fall. for this reason, in the use of CO gas mask etc., in keeping it, cautions, such as sealing, need -- having -- such cautions -- a catalyst -- high -- it can be used in the activity state. However, this can be set when carrying out oxidation removal of CO extremely contained in the air which is an oxidizing quality gas at a minute amount, and a situation differs from the case of CO removal in target reformed gas [ this invention ]. That is, if H<sub>2</sub> which is the principal component of reformed gas has the matter which has a certain catalytic activity, a source of oxygen, and some temperature rise, it has the property that oxidation occurs easily. For this reason, although the copper oxide / manganese oxide system catalyst has CO selective oxidation nature high originally, the catalyst itself is a source of oxygen and CO concentration which is moreover an intentional-neurosis object cannot inhibit the H<sub>2</sub> oxidation reaction as side reaction easily actually 1% or less under conditions, such as 75% of H<sub>2</sub> concentration, O<sub>2</sub> several percent, and temperature of 150 degrees C.

[0024] However, when the copper oxide / manganese oxide system catalyst from which activity differs under such a situation were used as a result of some examinations, it became clear that a big difference is in the probability which causes early degradation of the unusual

temperature up of the whole catalyst bed and a catalyst by which induction was carried out to local generation of heat which was stated in the example 1, and this local generation of heat. Namely, when the catalyst of high activity is used, the probability of occurrence of unusual generation-of-heat and early degradation is as high as 2 - 30 percent. On the other hand, when leaving it, for example in the two-week atmosphere and reducing activity to some extent, the probability of such unusual generation of heat becomes remarkably small. Since the catalyst carried out poisoning partially with the steam in the atmosphere etc., this is guessed for oxidation reaction not to occur intensively in the upper portion of a catalyst etc. However, CO concentration in CO removal section outlet is equivalent to the case where a catalyst with high activity is used, and the fall of CO oxidation capacity in the whole was not accepted. That is, that to which CO oxidization has taken place mildly throughout the catalyst bed is presumed. If it sees about the catalyst particles of each, the portion to which surface activity was left behind will react the first stage, and it will be presumed that the reaction has occurred on the whole and mildly by gas being spread into an internal high activity portion henceforth. In addition, since poisoning by the steam is not that to which the oxygen content in a catalyst is changed fundamentally, most influences to the persistence time of a catalyst itself cannot be found.

[0025] Troubles, such as unusual generation-of-heat and early degradation, are greatly improvable by using it, since the activity of the copper oxide / manganese oxide system catalyst with which CO removal section is filled up like described above is reduced to some extent. In addition, what is necessary is just to reduce the activity on the front face of a catalyst, without changing the own composition of a catalyst and an oxygen content fundamentally, although the catalyst is \*\*ed for two weeks in the atmosphere in this example in order to reduce the activity of a catalyst to some extent. Therefore, where a steam partial pressure and temperature are raised, you may perform short processing. Moreover, when surface activity can be controlled in a catalyst manufacture stage, you may perform activity control in the stage.

[0026] In the [example 4] this example, gold / iron-oxide system catalyst is used as a CO selective oxidation catalyst. In this example, 20Au ultrafine particle support alpha-Fe<sub>3</sub> catalyst was used. This catalyst is a catalyst commercialized by Oriental CCI, Inc. based on the technology of Osaka National Institute, AIST, and is a catalyst which demonstrates high CO selective oxidation activity at low temperature. Presupposing that it is the same as that of an example 1 about the reforming section and CO conversion section, temperature of CO conversion section was made into 120 degrees C, changed the amount of air mixtures between 0 - 20vol% to the reformed gas flow rate, and measured CO concentration and H<sub>2</sub> concentration in an outlet. A result is shown in Table 3.

[0027]

[Table 3]

空気混合量 (%)	0	5	10	15	20
H <sub>2</sub> (%)	7.5	7.2	6.9	6.6	6.3
CO (ppm)	2000	1000	50前後	同左	同左
N <sub>2</sub> (%)	0	4	8	11	15

[0028] The reduction effect of CO concentration cannot be said to be large as compared with a copper oxide / manganese oxide system catalyst as this result shows. However, since this catalyst functions as an original catalyst to exhausting the catalyst itself when a copper oxide / manganese oxide system is used, time to function as a catalyst will become very long. Although the continuous action examination of about 500 hours was performed with the composition of this example, the fall was not accepted in a catalyst performance. Moreover, phenomena, such as a local unusual temperature up, were not accepted, either, but stable operation was able to be performed. That is, in CO removal method by this example, although the level of CO concentration is a little high, it turns out that there is an advantage which can perform operation stabilized over the long period of time. Therefore, when the demand level to CO concentration is not so high, it can use enough as a method of removing CO in reformed gas.

[0029] Although the example described above described by making the case of methanol reforming into an example, this may be reforming of other hydrocarbons, for example, may be applied to reformers, such as town gas. Moreover, about mixture of air, you may supply through a rate controller and a mixed ratio may be further changed according to the state of a system. Moreover, when the control-of-flow method or a catalyst needs to be exchanged, the use gestalt of cartridge-izing CO removal section may be taken, and convenience may be raised. Furthermore, it is not limited to the temperature which the temperature of CO removal section also has in an example.

[0030]

[Effect of the Invention] Like, CO removal method in the reformed gas of this invention is compact and simple composition, and can be used for the purpose which was described above and which reduces CO concentration in reformed gas greatly in a small-scale hydrocarbon reforming system. It becomes possible by CO concentration using for the fuel reforming system for solid-polymer-electrolyte type fuel cells possible [ lowering to about 10 ppm by selection of conditions ] to supply a direct fuel cell, without carrying out separation refining of the hydrogen from reformed gas. Moreover, the throughput control by amount control is also possible. Moreover, CO concentration reduction in operational stability and gas is attained by cartridge-izing a methanol, pure water, and a gas purification column, and reliability and safety are raised. furthermore, CO concentration generated with this methanol reforming vessel -- enough -- low hydrogen -- it becomes possible to build the power supply system which can move [ that it is compact and ] by supplying rich gas to a low-temperature operation fuel cell

[Translation done.]